

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-046726

(43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl. A23L 1/32

A23L 1/304

(21)Application number : 09-204273

(71)Applicant : Q P CORP

(22)Date of filing : 30.07.1997

(72)Inventor : AOYAMA SHINOBU
OGURA MASAHIKO
TANAKA TOSHIHARU
TSUKADA MASAHIRO(54) EGG SHELL POWDER REDUCED IN MALODOR INGREDIENT OR ITS TREATMENT
AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain egg shell powder without releasing irritating smell, irritating the nostrils and peculiar to egg shell powder and impairing taste even when used for beverage, etc., by preparing egg shell powder and washing and drying he powder.

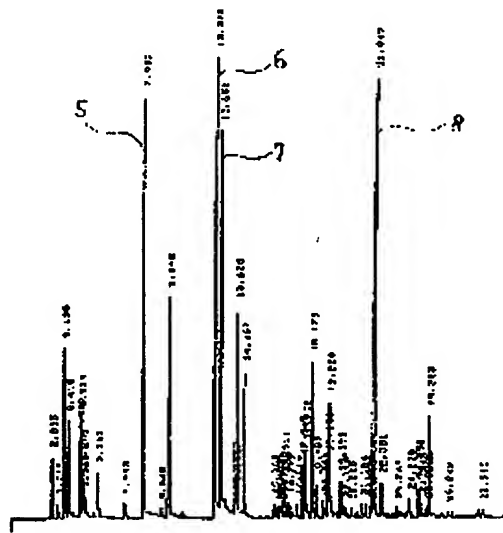
SOLUTION: Egg shell powder having $\leq 50 \mu\text{m}$ average particle diameter is prepared and washed and dried.

Thereby, ingredients eluted before elution of toluene among ingredients released when the water in the same amount as an amount of the egg shell powder is added and mixed with the egg shell powder are reduced in the following gas chromatographic analysis conditions:

column: capillary column of fused silica in which a liquid phase comprising dimethylpolysiloxane replacing 5% of methyl group with phenyl group is applied to the inner wall; column size: 30 cm length \times 0.25 mm inner

diameter; injecting method: thermal desorption cold trap injector method; column temperature: retained at 40° C

initial temperature for 6 min and raised up to 10° C at a rate of 5° C/min and retained for 10 min; carrier gas: He; column head pressure: 1.1 kgf/cm²; detector: FID; and detection temperature: 220° C.



[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3054387

[Date of registration] 07.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The end of egg shell powder an offensive odor is not generated substantially [when only addition came and mixes the water of tales doses in the end of egg shell powder].

[Claim 2] The end of egg shell powder it comes to decrease the component by which elution is carried out at least ahead of toluene in the following gas-chromatography analysis conditions among the components generated when only addition came and mixes the water of tales doses in the end of egg shell powder.

[Gas-chromatography analysis conditions]

(1) column: -- capillary column (2) column size [of fuze DOSHIRIKA which coated with 0.25 micrometers of thickness the liquid phase which consists of dimethylpolysiloxane which permuted 5% of the methyl group by the wall by the phenyl group]: -- die-length [of 30m] x bore of 0.25mm (3) pouring-in method: -- the thermal DISOPUSHON cold trap injector method (the TCT method)

(4) column temperature: -- the initial temperature of 40 degrees C -- for 6 minutes -- holding -- up to part 110 degrees C for 5-degree-C/-- a temperature up -- carrying out -- 10-minute maintenance (5) carrier-gas:helium (6) column head ** -- the :1.1 kgf/cm²(7) detector:hydrogen flame ionization detecting method (FID)

(8) Detection temperature : it is [Claim 3] 220 degrees C. The end of egg shell powder it comes to decrease 2-methyl pro panhard, 3-methyl butanal, and 2-methyl butanal at least among the components generated when only addition came and mixes the water of tales doses in the end of egg shell powder.

[Claim 4] Claims 1 and 2 whose mean particle diameter is 50 micrometers or less, or the egg shell powder end of the publication to either of 3.

[Claim 5] The approach in the end of egg shell powder characterized by washing after mean particle diameter ** the end of egg shell powder which is 50 micrometers or less.

[Claim 6] The process in the end of egg shell powder which washes and is characterized by drying after mean particle diameter ** the end of egg shell powder which is 50 micrometers or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the process at the new end of egg shell powder the offensive odor component was reduced substantially, or the approach list.

[0002]

[Description of the Prior Art] until now, many things are proposed as an art of an egg shell -- having -- getting down -- for example, JP,51-18708,A -- said -- 57-132860 -- said -- 59-71667 -- said -- 60-259160 and JP,2-56434,A said -- 7-184605 is mentioned. However, all are based on what "it removes [whether an albumen and membrana testae are made and], and washes, and is dried and done for disintegration from an egg shell (it *****(ed))", and all were considered that the cause of a nasty smell is the albumen or membrana testae adhering to an egg shell. As proposed by JP,59-71667,A, there is no nasty smell to some extent, and the good egg shell powder end of white degree was obtained from the egg shell because it removes [whether an albumen and membrana testae are made and].

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to compensate the lack of calcium in recent years, it is put in for calcium strengthening of the end of egg shell powder for various food. For example, they are cereals, fishery meat surimi products, etc. including confectionary, such as a wafer, chocolate, and a rice cracker, such as rice, a pan, noodles, and cornflakes. Moreover, the end of egg shell powder came to be used for the supplement for calcium intake from a health-oriented rise. In such flow, the offensive odor in the end of egg shell powder could not be removed further, or there was a request. Since the addition in the end of egg shell powder was little though the offensive odor remained somewhat in the end of egg shell powder when it was fairly improved in respect of a nasty smell and discoloration and used the end of egg shell powder for confectionary, grain, a fishery meat surimi product, etc. the end of egg shell powder it was obtained by reexamination of the production process of the above-mentioned conventional technique, an offensive odor was not sensed even if it ate the product. However, like a supplement, in containing the end of egg shell powder in high concentration, if the offensive odor remains, when some also contain a supplement in opening, they will sense the offensive odor in the end of egg shell powder.

[0004] It is the irritating odor which stabs a nose so that it may be concretely described as an offensive odor peculiar to egg shell powder by the back. Although the offensive odor was the thing of extent which is not worried with the dry powder, when the water of tales doses was mostly added and stirred to this the end of egg shell powder it was obtained with the conventional technique, it became clear that an offensive odor peculiar to egg shell powder appeared. Then, even if it mixes water, it aims at providing the end of egg shell powder without an offensive odor, or the approach list with the process.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person reached this invention, as a result of examining many things, in order to attain the above-mentioned purpose. Namely, this invention (1), The end of egg shell powder an offensive odor is not generated substantially [when only addition came and mixes the water of tales doses in the end of egg shell powder] (2), The end of egg shell powder, and [gas-chromatography analysis conditions] come to decrease the component by which elution is carried out at least ahead of toluene in the following gas-chromatography analysis conditions among the components generated when only addition came and mixes the water of tales doses in the end of egg shell powder

1) column: -- capillary column 2 column size [of fuze DOSHIRIKA which coated with 0.25 micrometers of thickness the liquid phase which consists of dimethylpolysiloxane which permuted 5% of the methyl group by the wall by the phenyl group]: -- die-length [of 30m] x bore of 0.25mm 3 pouring-in method: -- the thermal DISOPUSHON cold trap injector method (the TCT method)

4) column temperature: -- the initial temperature of 40 degrees C -- for 6 minutes -- holding -- up to part 110 degrees C for 5-degree-C/-- a temperature up -- carrying out -- a 10-minute maintenance 5 carrier-gas:helium 6 column head -- the **:1.1 kgf/cm² 7 detector:hydrogen flame ionization detecting method (FID)

8) Detection temperature : 220 degrees C (3) Inside of the component generated when only addition came and mixes the water of tales doses in the end of egg shell powder, The end of egg shell powder it comes to decrease 2-methyl pro panhard, 3-methyl butanal, and 2-methyl butanal at least, (4) Claims 1 and 2 whose mean particle diameter is 50 micrometers or less, or the egg shell powder end of the publication to either of 3, (5) Approach in the end of egg shell powder characterized by washing after mean particle diameter ** the end of egg shell powder which is 50 micrometers or less (6) After mean particle diameter ** the end of egg shell powder which is 50 micrometers or less, it is the process in the end of egg shell powder which washes and is characterized by drying.

[0006]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained to a detail below. In addition, in this invention, "% of the weight" is meant all"%." It says adding the water of tales doses by weight as adding the water of tales doses in this invention in the end of egg shell powder. Although it hardly melts into water, it stirs so that the whole may become homogeneity, and is made the shape of a paste the end of egg shell powder. An offensive odor is generated the end of egg shell powder it processed with the above-mentioned conventional technique at this time.

[0007] Although the offensive odor of this invention here is an odor sensed sensuous as a smell by the sense of smell which exists in the interior of an egg shell, the thing of an irritating odor with which the nose which deposits when the water of tales doses is added and stirred with the conventional technique in the end of the egg shell powder obtained (removing [whether an albumen and membrana testae are made and], washing, and drying and carrying out disintegration from an egg shell) is stabbed is said. This irritating odor (offensive odor) is not sensed sensuous so much for the egg shell powder itself before adding water. Moreover, even if it adds the water of tales doses to the egg shell or the egg shell as it is which *****ed), this irritating odor (offensive odor) is not produced. Moreover, the offensive odor of this invention differs from the nasty smell of chicken droppings, soil, an albumen, membrana testae, and the burnt-deposits origin that comes from a desiccation process. If the odor which exists in the interior of an egg shell here applies again the end of egg shell powder except an offensive odor to a grinder once and exposes the new front face in the end of egg shell powder as the next example of a trial also describes it, since an offensive odor is detected again, it means that an offensive odor is not the matter origin that exists in an egg shell front face but the matter origin which exists in the interior of an egg shell. That is, the interior of an egg shell is a part exposed only after grinds an egg shell in the shape of powder, and is not the part exposed by the egg shell as it is or the egg shell which *****ed) but a part exposed when particle diameter

specifically breaks an egg shell to about dozens of micrometers.

[0008] When an offensive odor was not substantially generated in this invention and the water of tales doses is added and stirred in the end of egg shell powder, it says that the offensive odor component is removed by extent which is not sensed sensuous as a smell by the sense of smell. It is difficult to remove an offensive odor component completely, and since an offensive odor deposits again and it will be thought that the offensive odor component is confined in the interior in the end of egg shell powder if the end of egg shell powder is ground again as mentioned above, it is technically difficult to also remove these completely. Moreover, the offensive odor component shown in a front face in the end of egg shell powder can be said to be enough if the offensive odor is removed by extent which will not give displeasure when it eats if safety and cost are taken into consideration when using for food although removing completely using an organic solvent etc. is possible.

[0009] Next, the analytical method of the offensive odor component in this invention is described. Analysis of an offensive odor component is common. Gas Chromatography (GC) performs. the uptake of an odor component -- a Tenax uptake set -- using -- a thermal DISOPUSHON cold trap injector (TCT) -- it pours into the column of GC by law, and the hydrogen flame ionization detecting method (FID) and a mass spectrum detect.

[0010] Specifically, uptake of the odor component is first carried out for 30 minutes with nitrogen gas using a Tenax uptake set (GL Sciences make). A dry purge (in the case [In the case in the end of desiccation egg shell powder] for 5 minutes and in the end of water addition egg shell powder for 10 minutes) removes moisture. The odor component which carried out uptake is poured into DB-5 made from J&W column by the TCT method (GL Sciences make). By GC (product made from Hewlett Packard), helium (column head **: 1.1 kgf/cm²) is used for carrier gas, GC is performed, and the hydrogen flame ionization detecting method (FID) and a mass spectrum detect. As conditions for other, the initial temperature of - column is 5 degrees C after holding for 6 minutes at 40 degrees C / min. A temperature up is carried out to 110 degrees C, and maintenance and the detection temperature of FID make 220 degree C and DB-5 made from J&W column the capillary column of fuze DOSHIRIKA which coated with 0.25 micrometers of thickness the liquid phase which consists of dimethylpolysiloxane which permuted 5% of the methyl group by the wall with a die-length [of 30m] x bore of 0.25mm by the phenyl group for 10 minutes.

[0011] Although the next example of a trial describes When water is added in the end of the egg shell powder of this invention and an odor component is analyzed by the approach mentioned above, by the gas chromatography by gaseous helium Since an offensive odor is not substantially generated even if the component of five peaks by which elution is carried out ahead of toluene (RT= about 8 minutes) is reduced very much and it adds water the egg shell powder end of this invention, it is presumed that there are an offensive odor and causal relation. Therefore, it is thought that an offensive odor is not substantially generated the end of egg shell powder it comes to decrease the component by which elution is carried out at least ahead of toluene although not all were able to be specified as a causative agent of an offensive odor.

[0012] Three components of 2-methyl pro panhard, 3-methyl butanal, and 2-methyl butanal have been specified from the mass spectrum among the components of five peaks by which elution is carried out ahead of above-mentioned toluene (RT= about 8 minutes). According to the chemistry great dictionary, it is indicated as "those with an irritating odor", respectively, and it is presumed that it is one of the causes of the offensive odor in the end of egg shell powder. Therefore, even if only addition comes and mixes water the end of egg shell powder it comes to decrease 2-methyl pro panhard, 3-methyl butanal, and 2-methyl butanal at least, an offensive odor is not generated substantially, but even if it adds the end of egg shell powder to high concentration, the food which does not sense an offensive odor is obtained.

[0013] The end, the egg shell powder end of this invention grinds an egg shell in the shape of powder, and, specifically, it is the powder whose mean particle diameter is 50-micrometer or

less extent. If taste, such as ZARATSUKI, is taken into consideration, mean-particle-diameter extent of 20 micrometers or less is good, and when smoothness is required more, the powder whose mean particle diameter is 10-micrometer or less extent is desirable. In addition, although it dried, and an offensive odor is not sensed so much like [although the next example of a trial also describes] the end of egg shell powder it was obtained with the conventional technique if powdered, what generates an offensive odor when only addition came and mixes water does not belong to this invention.

[0014] The typical manufacture approach of this invention is explained. First, the end of egg shell powder which often washed with water the egg shell which removed an albumen and the yolk according to the conventional method, dried after removing an albumen and membrana testae using aeration hot air drying equipment etc., ground by the coarse crusher if needed, ground with the pulverizer further, and was ground to the particle diameter used as the end of egg shell powder is *(ed). The mean particle diameter in the end of egg shell powder is good to make it about 50 micrometers or less. Subsequently, especially the process of washing is not limited, means actuation reduce the offensive odor component in the end of egg shell powder, exposes the end of egg shell powder it specifically ground to the magnitude of the particle diameter used for solvents, such as water, salting in liquid, alcohol, and other organic solvents, as the end of egg shell powder, deposits an offensive odor component in a solvent, and collects the end of egg shell powder the offensive odor component was reduced. What is necessary is to replace the class of solvent with, or to repeat this actuation several times, and just to perform the process to neutralize if needed. Although you may use for food etc. as it is, it dries in order to improve shelf life, and is good as for end of egg shell powder. There is also no desiccation approach and, specifically, especially limitation is [the approach] good to carry out by hot air drying etc. in the end of egg shell powder of less than about 4% of moisture.

[0015] Thus, since the offensive odor component is substantially removed even if it adds and stirs the water of tales doses mostly the end of egg shell powder it was obtained, even if it does not generate an offensive odor and adds so much for food, displeasure is not given when it eats. Although all the causative agents of an offensive odor component were not able to be specified, if 2-methyl pro panhard, 3-methyl butanal, and 2-methyl butanal are reduced at least, the end of egg shell powder an offensive odor is not generated can be obtained.

[0016]

[Example]

The egg shell of the hen's egg which removed example 1 albumen and the yolk is often washed with water. After removing an albumen and membrana testae, It dries at 90 degrees C using aeration hot air drying equipment (the Fuji Paudal make, 400A). It grinds by the coarse crusher (Product made from PAUREKKUSU, PARAPU REXX FD-5A, screen 4m/mphi). Furthermore the pulverizer (Product made from PAUREKKUSU and KOROPU REXX 160Z, rotational frequency 18000rpm) ground, and 200kg (mean particle diameter of 18 micrometers) was *(ed) the egg shell powder end before washing (conventional article). After added 10kg Shimizu to 1kg the egg shell powder end before obtained washing, stirring for 10 minutes, cutting water after that, spreading this actuation and repeating 3 times, it dried for about 1% of moisture with hot air drying equipment (70 degrees C), and the end of egg shell powder the offensive odor which is this invention is not generated substantially was obtained.

[0017] Once, to 1kg, 10kg of Shimizu was added, it stirred for 10 minutes, ethanol 10kg was added 10% after removing moisture to it, and it stirred for 10 minutes to it the egg shell powder end before washing obtained by the same approach as example 2 example 1. After repeating this actuation 3 times, ethanol was cut, it dried at 70 degrees C with hot air drying equipment, and the end of egg shell powder the offensive odor of this invention is not generated substantially was *(ed). According to the conventional method, the tablet for calcium strengthening (20% content of the end of egg shell powder) was *(ed) using this. Although contained in opening, it was what does not sense an offensive odor.

[0018] The sense of smell of ten persons' often trained panelist estimated the odor generated when the water of the odor as it is in the egg shell powder end before washing obtained by the same approach as example of trial 1 example 1 (conventional article) and the end of egg shell powder (this invention article) it washed, and tales doses is added and stirred and it is made the shape of a paste by performing a blind test, respectively. The result is shown in Table 1. according to Table 1 -- desiccation -- if powdered, especially as for this invention article, the elegance and this invention article is also conventionally known by that an odor is not sensed, although the offensive odor in which a stimulus has elegance very much conventionally will be sensed if only addition comes and it mixes the water of tales doses, although an offensive odor is not sensed, and it is made the shape of a paste.

[0019]

[Table 1]

	卵殻粉末 (従来品)	洗浄卵殻粉末 (本発明品)
乾燥粉末状	○	◎
水 添 加 ペースト状	××	◎

〔官能テストの評価基準〕

- ◎ : 特に臭気は感じられない
- : 不快な臭気は感じられない
- △ : 少し不快な臭気を感じられる
- × : 悪臭がある
- ×× : 非常に刺激臭を感じられる

[0020] The odor component generated when water is added and stirred in the end of the egg shell powder end (conventional article) before washing obtained by the same approach as example of trial 2 example 1 (un-washing) and the washed egg shell powder (this invention article) was analyzed. First, uptake of the odor component was carried out for 30 minutes with nitrogen gas using the Tenax uptake set (JIRU Science company make). As a sample, 10g of Shimizu should be added and stirred to 10g in the end of egg shell powder. And the dry purge (for 10 minutes) removed moisture.

[0021] The odor component which carried out uptake was introduced into DB-5 made from J&W column by the TCT method (GL Sciences make). GC (product made from Hewlett Packard) was performed, and the hydrogen flame ionization detecting method (FID) and the mass spectrum detected. Other analysis conditions are shown below. A result is shown in Table 2, drawing 1 , and drawing 2 . in addition -- by reference -- the former -- elegance -- the shape of end of desiccation egg shell powder -- it remains as it is and what analyzed the odor component is shown in drawing 3 . (Sample: For [10g / of the end of desiccation egg shell powder / , and dry purge] 5 minutes)

[0022] [Other analysis conditions]

- The initial temperature of a column is 5 degrees C after holding for 6 minutes at 40 degrees C / min. A temperature up is carried out to 110 degrees C. The detection temperature of maintenance and carrier gas:helium column head *:1.1 kgf/cm² and FID for 10 minutes 220 degree C and DB-5 made from J&W column The capillary column of fuze DOSHIRIKA which coated with 0.25 micrometers of thickness the liquid phase which consists of dimethylpolysiloxane which permuted 5% of the methyl group by the wall with a die-length [of 30m] x bore of 0.25mm by the phenyl group [0023] If it adds in this invention article at the

water of tales doses, many ethylbenzene after RT= about 9 minutes, xylenes, and nonanal ** are detected relatively, but by the sensory test by the sense of smell of the example 1 of a trial, since an unpleasant offensive odor is not sensed, it is thought that these components are not the main causes of an offensive odor. Moreover, the thing by which only addition came and mixed water with elegance conventionally In the sensory test from this invention article, are detected only a little to relative very many five components by which elution is carried out ahead of the toluene by which elution is carried out being detected in RT= about 8 minutes from the result of gas chromatography, and according to the sense of smell of the example 1 of a trial From the irritating odor which stabs a nose being sensed, five components by which elution is carried out ahead of toluene are presumed to be the causes of an offensive odor. Moreover, since 2-methyl pro panhard, 3-methyl butanal, and 2-methyl butanal are made into "those with an irritating odor" also from description of a chemistry great dictionary, it can be presumed at least that these three components are the main causes of an offensive odor. In addition, by the sensory test of Table 1, although toluene, ethylbenzene, a xylene, etc. are conventionally detected from the desiccation egg shell powder end of elegance from drawing 3 for RT= 3.165 minutes (Unknown), since an offensive odor is not sensed, it is thought that these are not the main causes of an offensive odor.

[0024]

[Table 2]

RT (min)	物質名	MW	水添加卵殻粉末 (従来品)	水添加洗浄卵殻粉末 (本発明品)	化学大辞典の臭気に関する記述
2.37	n-Butane	58	83000	58000	
2.80	2-Methylpropanal	72	920000	17000	刺激臭有り
3.23	Unknown	—	2900000	180000	
4.26	3-Methylbutanal	86	2600000	150000	刺激臭有り
4.33	Unknown	—	760000	66000	
4.47	2-Methylbutanal	86	2100000	49000	刺激臭有り
8.14	Toluene	92	2700000	830000	ベンゼン臭
9.62	Hexanal	100	340000	540000	特臭
12.32	Ethylbenzene	106	260000	1500000	芳香族臭
12.69	Xylene	106	390000	1000000	芳香族炭化水素特有のにおい
13.67	2-Heptanone	114	120000	390000	特臭
14.12	Heptanal	114	130000	260000	強い特有な脂肪臭
16.51	Benzaldehyde	106	380000	60000	クヘントウ様の特有な香気
21.94	Nonanal	142	390000	1300000	バラ又はミツバの強い香気

[0025] About the offensive odor generated when choke crushing of the end of egg shell powder is carried out to the crushing egg shell which ***** (ed) for about 33–5mm of examples of a trial, it measured using the simple measuring device, and the blind test by ten panelists' sense of smell was performed. the "crushing egg shell" which broke eggs, removed an albumen, the yolk, and membrana testae as a sample which measured the odor component, and was ***** (ed) and dried to about 3–5mm, and this crushing egg shell -- the Fuji Paudal make -- it ground using sample mill KIII-1 and "mean particle diameter of about 250 micrometers", "the mean particle diameter of about 105 micrometers", and "the mean particle diameter of about 15 micrometers" which be sifted out and carried out with the electromagnetic screen shaker by Mitamura Riken Industrial company be prepared. As the washing approach of a sample, it stirred for 20 minutes in Shimizu of the amount (weight) of 10 times of each sample, and supernatant

liquid was thrown away, and after spreading this actuation and repeating 3 times, it dried at 70 degrees C. The sample of the "mean particle diameter of about 250 micrometers" and "the mean particle diameter of about 105 micrometers" which were washed is [0026] which carried out choke crushing further and was made into "mean particle diameter of about 15 micrometers." New Cosmos Electrical-and-electric-equipment company make of the simple measuring device of an odor component is portable -- mold smell sensor XP-329S were used. It added so that it might be set to egg shell:Shimizu =2:1, and the odor suction part of a smell sensor was inserted in the flask after suspension for 1 minute, and the measuring method and the Erlenmeyer flask with a stopper of 50ml ** were made to attract an odor. Measurement measured the value after making it draw in for 3 minutes with the peak price of the odor under measurement.

[0027] The result is shown in Table 3. Although especially an irritating odor will occur if an offensive odor is detected and it is made fine to "mean particle diameter of about 15 micrometers" so that it is ground finely although especially the crushing egg shell before washing does not generate an odor, as for by washing, even "mean particle diameter of about 15 micrometers" shows that the offensive odor is removed. In addition, although the with a mean particle diameter ["about 15-micrometer mean particle diameter"] washed odor shows 422 and a high numeric value by measurement by the simple measuring device, it turns out in a sensory test that an unpleasant odor is not sensed. Moreover, it is thought from an irritating odor occurring, if choke crushing is carried out and it is made a particle with a "mean particle diameter of about 15 micrometers", even if it washes "the mean particle diameter of about 250 micrometers", and "the mean particle diameter of about 105 micrometers" once that the offensive odor component in the end of egg shell powder is confined in the interior of an egg shell. Therefore, if the end of egg shell powder it ground to the particle diameter used as the end of egg shell powder is washed, it will be guessed that an offensive odor can be removed substantially. In addition, in the state of the desiccation egg shell powder end before adding water, it pushed and in general especially the unpleasant odor was what is not sensed.

[0028]

[Table 3]

	洗 浄 前		洗 浄 後		再 粉 碎 15 μ m	
	最高値 (3分後)	官 能 テスト	最高値 (3分後)	官 能 テスト	最高値 (3分後)	官 能 テスト
粗砕卵殻 (3-5mm角)	218 (92)	◎				
平均粒子径 250 μ m	438 (111)	○	226 (10)	◎	942 (799)	××
平均粒子径 115 μ m	441 (122)	△	242 (40)	◎	757 (506)	××
平均粒子径 15 μ m	769 (451)	××	422 (136)	○		

(官能テストの評価基準)

- ◎ : 特に臭気は感じられない
- : 不快な臭気は感じられない
- △ : 少し不快な臭気を感じられる
- × : 悪臭がある
- ×× : 非常に刺激臭を感じられる

[0029]

[Effect of the Invention] This invention offers the end of egg shell powder an offensive odor

(irritating odor which stabs a nose) peculiar to egg shell powder is not generated even if it adds and stirs the water of tales doses mostly as stated above. The food in which an offensive odor peculiar to egg shell powder is not given by this even if it makes high concentration contain the end of egg shell powder, for example, a tablet etc., can be offered. Moreover, after ***(ing)** the end of egg shell powder it ground to the particle diameter used as the end of egg shell powder, the end of egg shell powder flavor is not spoiled even if it can remove substantially an offensive odor peculiar to egg shell powder for the first time and this uses for a drink etc. by washing this is obtained.

[0030]

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The chart of GC/FID of the odor component generated when the water of tales doses is added and stirred in the end of the egg shell powder which is not washed in the example 2 of a trial (conventional article).

[Drawing 2] The chart of GC/FID of the odor component generated when the water of tales doses is added and stirred in the end of the washing egg shell powder in the example 2 of a trial (this invention article).

[Drawing 3] The chart of GC/FID of the odor component about the end of desiccation egg shell powder in the example 2 of a trial (conventional article).

[0031]

[Explanation of agreement]

1.2-Methylpropanal

2.Unknown

3.3-Metylbutanal

4.2-Metylbutanal

5.Toluene

6.Ethlbenzene

7.Xylene

8.Nonanal

[Translation done.]

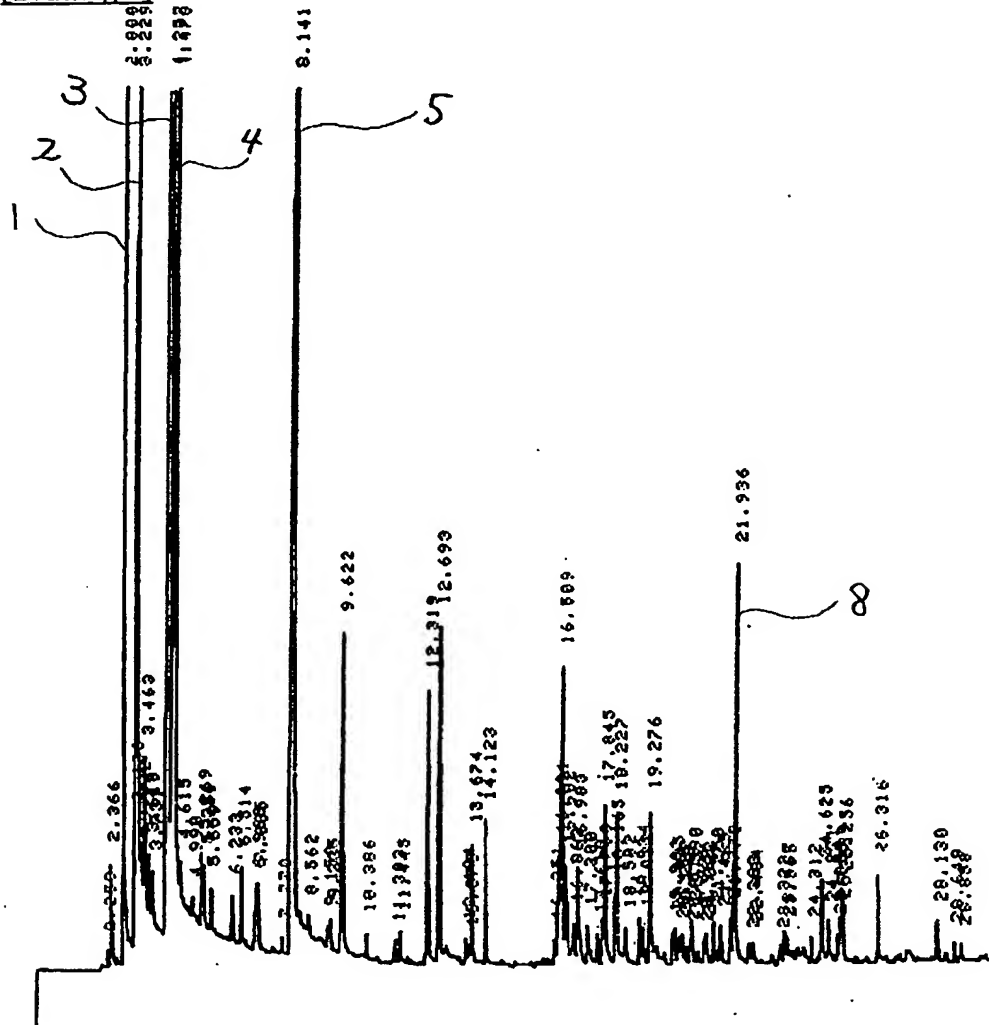
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

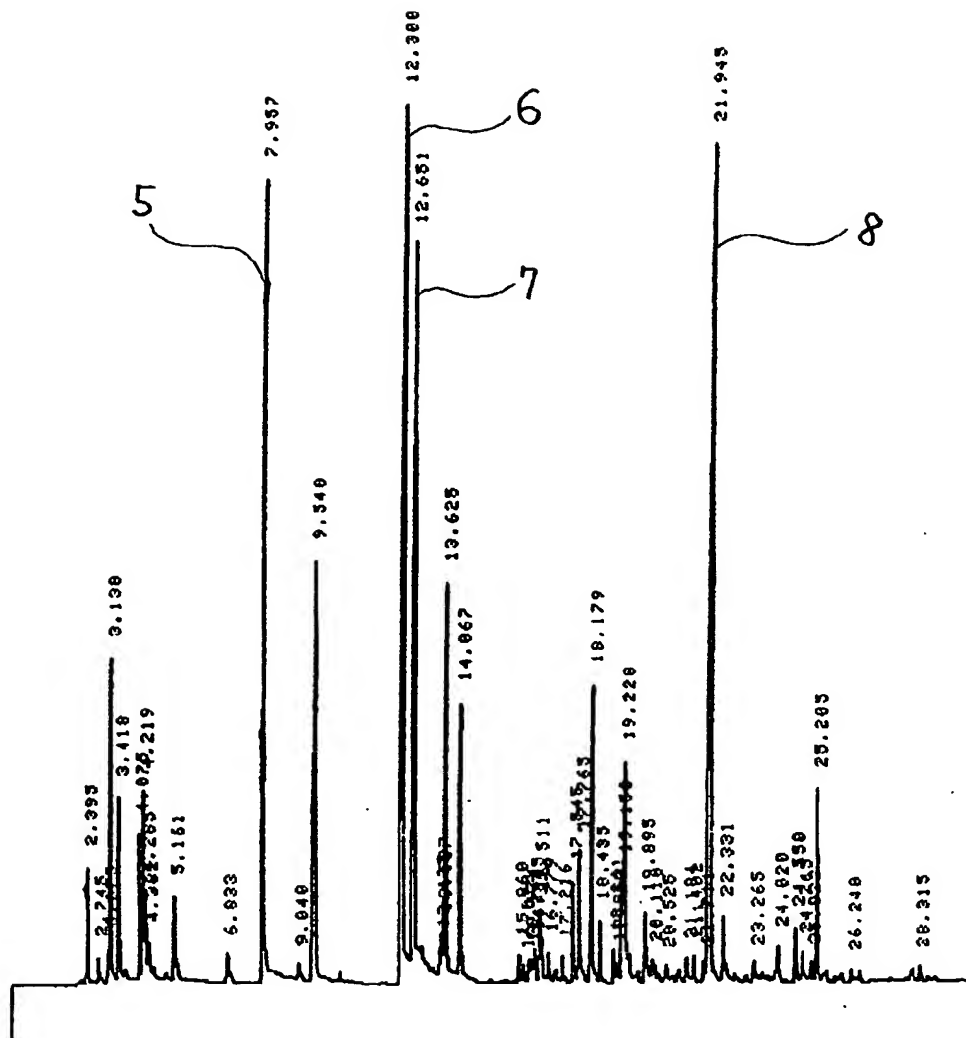
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

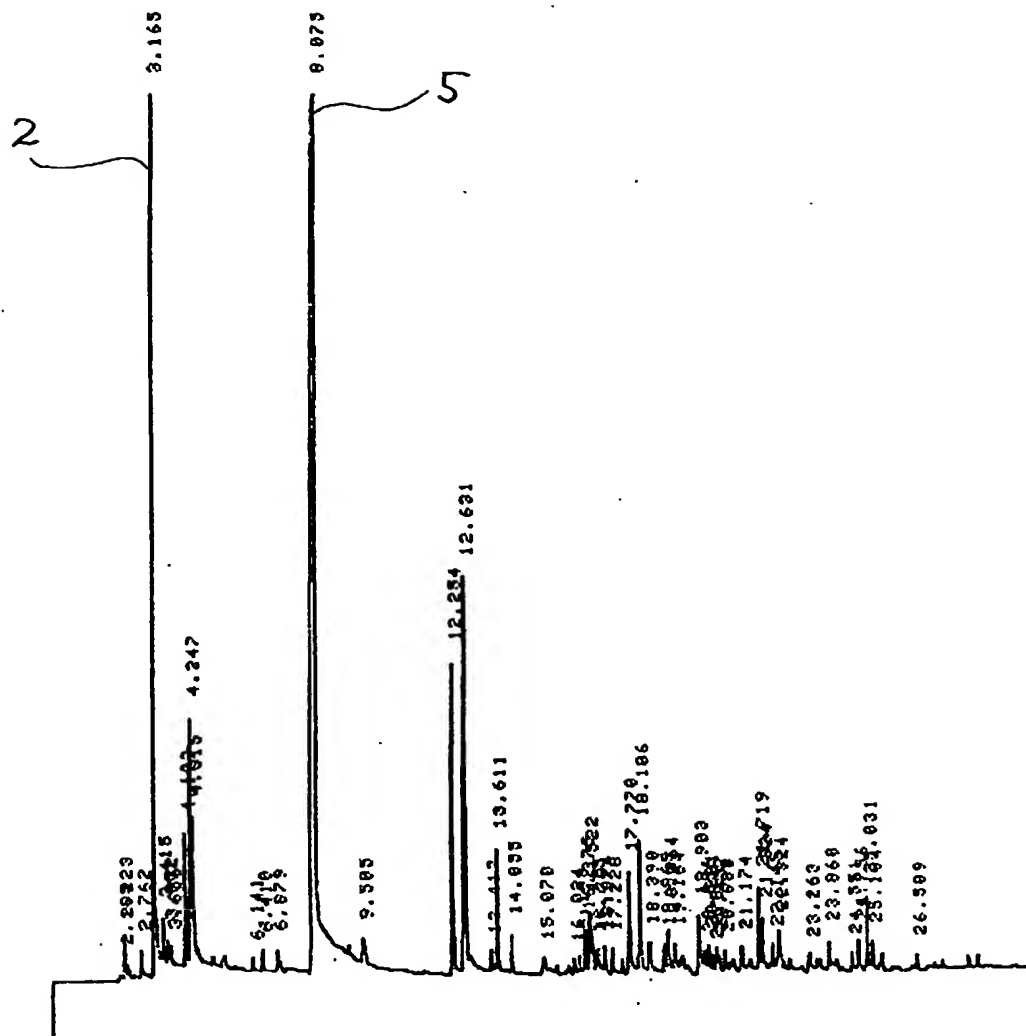
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-46726

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
A 2 3 L 1/32		A 2 3 L 1/32	Z
1/304		1/304	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-204273	(71) 出願人	000001421 キュービー株式会社 東京都渋谷区渋谷1丁目4番13号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月30日	(72) 発明者	青山 忍 東京都多摩市関戸6-10-10
		(72) 発明者	小倉 雅彦 東京都八王子市桐田町5-1
		(72) 発明者	田中 敏治 東京都日野市南平6-11-2
		(72) 発明者	塚田 昌宏 東京都日野市南平6-11-2

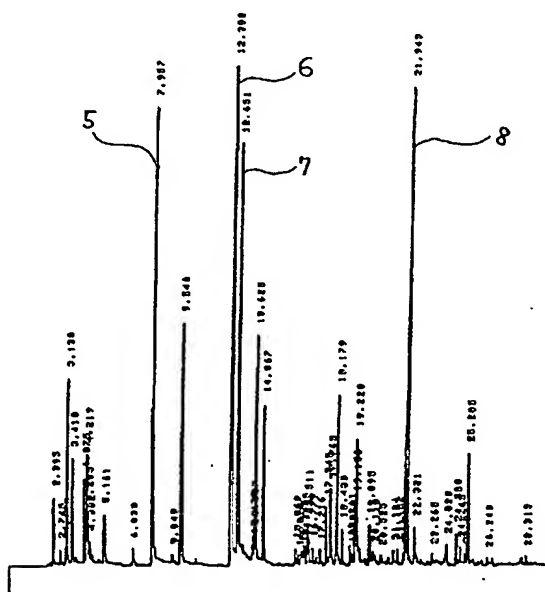
(54) 【発明の名称】 悪臭成分が低減された卵殻粉末又はその処理法並びに

その製法

(57) 【要約】

【課題】 卵殻粉末にほぼ同量の水を添加しかき混ぜた時に、卵殻粉末特有の悪臭を発生しない卵殻粉末を提供する。これにより、高濃度に卵殻粉末を含有しても卵殻粉末特有の悪臭を感じさせることのない食品を提供できる。

【解決手段】 卵殻粉末にほぼ同量の水を添加しかき混ぜた時に発生する臭気成分のうち、ガスクロマトグラフィー分析において、トルエンより先に溶出される成分が低減されてなる卵殻粉末。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 卵殻粉末に同量の水を添加しかき混ぜた時に実質的に悪臭を発生しない卵殻粉末。

【請求項2】 卵殻粉末に同量の水を添加しかき混ぜた時に発生する成分のうち、下記的气相色谱グラフィー分析条件において、少なくともトルエンより先に溶出される成分が低減されてなる卵殻粉末。

〔ガスクロマトグラフィー分析条件〕

(1)カラム：内壁にメチル基の5%をフェニル基で置換したジメチルポリシロキサンからなる液相を膜厚0.25μmでコーティングしたフューズドシリカのキャピラリーカラム

(2)カラムサイズ：長さ30m×内径0.25mm

(3)注入法：サーマルディソープションコールドトラップインジェクター法(TCT法)

(4)カラム温度：初期温度40℃で6分間保持し、5℃/分で110℃まで昇温し10分間保持

(5)キャリアーガス：ヘリウム

(6)カラムヘッド圧：1.1kgf/cm²

(7)検出器：水素炎イオン化検出法(FID)

(8)検出温度：220℃

【請求項3】 卵殻粉末に同量の水を添加しかき混ぜた時に発生する成分のうち、2-メチルプロパナール、3-メチルブタナール及び2-メチルブタナールが少なくとも低減されてなる卵殻粉末。

【請求項4】 平均粒子径が50μm以下である請求項1、2又は3のいずれかに記載の卵殻粉末。

【請求項5】 平均粒子径が50μm以下である卵殻粉末を製した後に、洗浄することを特徴とする卵殻粉末の処理法。

【請求項6】 平均粒子径が50μm以下である卵殻粉末を製した後に、洗浄し、乾燥することを特徴とする卵殻粉末の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、悪臭成分を実質的に低減させた新規な卵殻粉末又はその処理法並びにその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで、卵殻の処理方法として種々提案されており、例えば、特開昭51-18708、同57-132860、同59-71667、同60-259160、特開平2-56434、同7-184605が挙げられる。しかしながら、いずれも「(粗砕した)卵殻から卵白及び卵殻膜をできるかぎり取り除き、洗浄し、乾燥し、粉末化する」ことを基本としており、いずれも、異臭の原因は卵殻に付着した卵白あるいは卵殻膜であると考えられていた。特開昭59-71667で提案したように、卵殻から、卵白及び卵殻膜をできるかぎり取り除くことで、ある程度、異臭のない、また、白度の良い卵殻粉末が得られてはいた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、カルシウム不足を補うため、種々の食品に卵殻粉末がカルシウム強化のために入れられている。例えば、ウエハース、チョコレート、煎餅等の菓子類をはじめとして、米、パン、麺、コーンフレーク等の穀類や水産畜肉練製品等である。また、健康志向の高まりから、カルシウム摂取のためのサプリメントに卵殻粉末が用いられるようになった。このような流れのなかで、卵殻粉末の悪臭を、更に取り除くことはできないか要望があった。上記従来技術の製造工程の見直しで得られた卵殻粉末は異臭、変色の面で随分改善されたものであり、菓子類、穀物類、水産畜肉練製品等に卵殻粉末を用いる場合、多少卵殻粉末に悪臭が残っていたとしても、卵殻粉末の添加量は少量なので、製品を食しても悪臭を感じることはなかった。しかしながら、サプリメントのように、高濃度に卵殻粉末を含有する場合には、卵殻粉末に多少でも悪臭が残っていると、サプリメントを口に含んだ時にその悪臭を感じるものとなる。

【0004】卵殻粉末特有の悪臭とは、後により具体的に述べるように鼻を刺すような刺激臭である。従来技術で得られた卵殻粉末は、乾燥した粉末では悪臭は気にならない程度のものであるが、これにほぼ同量の水を加え、かき混ぜると、卵殻粉末特有の悪臭が現れることが判明した。そこで、水に混ぜても悪臭のない卵殻粉末又はその処理法並びにその製法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成するために種々検討した結果本発明に到達した。すなわち、本発明は、(1) 卵殻粉末に同量の水を添加しかき混ぜた時に実質的に悪臭を発生しない卵殻粉末、(2) 卵殻粉末に同量の水を添加しかき混ぜた時に発生する成分のうち、下記的气相色谱グラフィー分析条件において、少なくともトルエンより先に溶出される成分が低減されてなる卵殻粉末、

〔ガスクロマトグラフィー分析条件〕

1)カラム：内壁にメチル基の5%をフェニル基で置換したジメチルポリシロキサンからなる液相を膜厚0.25μmでコーティングしたフューズドシリカのキャピラリーカラム

2)カラムサイズ：長さ30m×内径0.25mm

3)注入法：サーマルディソープションコールドトラップインジェクター法(TCT法)

4)カラム温度：初期温度40℃で6分間保持し、5℃/分で110℃まで昇温し10分間保持

5)キャリアーガス：ヘリウム

6)カラムヘッド圧：1.1kgf/cm²

7)検出器：水素炎イオン化検出法(FID)

8)検出温度：220℃

(3) 卵殻粉末に同量の水を添加しかき混ぜた時に発生する成分のうち、2-メチルプロパナール、3-メチルブタナール及び2-メチルブタナールが少なくとも低減されてなる卵殻粉末、(4) 平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下である請求項1、2又は3のいずれかに記載の卵殻粉末、(5) 平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下である卵殻粉末を製した後に、洗浄することを特徴とする卵殻粉末の処理法、(6) 平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下である卵殻粉末を製した後に、洗浄し、乾燥することを特徴とする卵殻粉末の製法である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。なお、本発明において、「%」はすべて「重量%」を意味する。本発明において卵殻粉末に同量の水を添加するとは、重量で同量の水を添加することをいう。卵殻粉末は水にほとんど溶けないが、全体が均一になるようにかき混ぜてペースト状にする。この時、上述の従来技術で処理した卵殻粉末は悪臭を発生する。

【0007】ここでいう本発明の悪臭とは、卵殻内部に存在する嗅覚で感覚的に臭いと感じる臭気のことであるが、従来技術で(卵殻から卵白及び卵殻膜をできるかぎり取り除き、洗浄し、乾燥し、粉末化して)得られた卵殻粉末に同量の水を加えかき混ぜたときに析出してくる鼻を刺す刺激臭のことをいう。この刺激臭(悪臭)は水を加える前の卵殻粉末そのものには感覚的にさほど感じられない。また、粗砕した卵殻あるいはそのままの卵殻に同量の水を添加しても、この刺激臭(悪臭)は生じない。また、本発明の悪臭は、鶏糞や土、卵白、卵殻膜、及び、乾燥工程からくる焦げ由来の異臭とは異なる。ここで卵殻内部に存在する臭気とは、後の試験例でも述べるとおり、一度悪臭を除いた卵殻粉末を再度粉砕機にかけ、卵殻粉末の新たな表面を露出させると、悪臭が再び検出されることから、悪臭は卵殻表面に存在する物質由来ではなく、卵殻内部に存在する物質由来であることを意味するものである。つまり、卵殻内部とは、卵殻を粉末状に粉砕してはじめて露出してくる部分のことであり、そのままの卵殻あるいは粗砕した卵殻で露出している部分ではなく、具体的には卵殻を粒子径が数十 μm 程度に砕いた時に露出する部分のことである。

【0008】本発明において実質的に悪臭を発生しないとは、卵殻粉末に同量の水を加えてかき混ぜた時に、嗅覚で感覚的に臭いと感じない程度に悪臭成分が除かれていることをいう。完全に悪臭成分を取り除くことは困難であり、上述したように、卵殻粉末を再度粉砕すると、再び悪臭が析出することから、卵殻粉末内部に悪臭成分が閉じ込められていると考えられるので、これらも完全に除去することは技術的に困難である。また、卵殻粉末表面にある悪臭成分は、有機溶剤等を用いて、完全に除去することは可能であるが、食品に用いる場合、安全性やコストを考慮すれば、食した時に不快感を与えない程

度に悪臭が除去されていれば充分であると言える。

【0009】次に、本発明における悪臭成分の分析方法について述べる。悪臭成分の分析は、一般的な Gas Chromatography (GC) により行なう。臭気成分の捕集は、Tenax捕集セットを用い、サーマルディソープションコールドトラップインジェクター(TCT)法により、GCのカラムに注入し、水素炎イオン化検出法(FID)及びマススペクトルにより検出する。

【0010】具体的には、まず、Tenax捕集セット(ジーエルサイエンス(株)社製)を用いて、窒素ガスにより臭気成分を30分間捕集する。ドライバージ(乾燥卵殻粉末の場合5分間、水添加卵殻粉末の場合10分間)により水分を除去する。捕集した臭気成分をTCT法(ジーエルサイエンス(株)社製)により、J&W社製DB-5カラムに注入する。GC(ヒューレットパッカード社製)により、キャリアーガスにヘリウム(カラムヘッド圧: 1.1kgf/cm^2)を用いてGCを行ない、水素炎イオン化検出法(FID)及びマススペクトルにて検出する。その他の条件としては、

- ・カラムの初期温度は 40°C で6分間保持した後、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 110°C まで昇温し10分間保持

- ・FIDの検出温度は 220°C

- ・J&W社製DB-5カラムは、長さ $30\text{m}\times$ 内径 0.25mm の内壁にメチル基の5%をフェニル基で置換したジメチルポリシロキサンからなる液相を膜厚 $0.25\mu\text{m}$ でコーティングしたフューズドシリカのキャピラリーカラムとする。

【0011】後の試験例で述べるが、上述した方法により、本発明の卵殻粉末に水を添加し臭気成分を分析したところ、ヘリウムガスによるガスクロマトで、トルエン(RT=約8分)よりも先に溶出される5つのピークの成分が非常に低減されており、本発明の卵殻粉末は水を添加しても悪臭を実質的に発生しないことから、悪臭と因果関係があると推定される。よって悪臭の原因物質として全てを特定できたわけではないが、少なくともトルエンよりも先に溶出される成分が低減されてなる卵殻粉末は、実質的に悪臭を発生しないと考えられる。

【0012】上述のトルエン(RT=約8分)よりも先に溶出される5つのピークの成分のうち、2-メチルプロパナール、3-メチルブタナール、2-メチルブタナールの3成分はマススペクトルより特定できた。化学大辞典によると、それぞれ「刺激臭有り」と記載されており、卵殻粉末の悪臭の原因の一つであると推定される。よって、少なくとも2-メチルプロパナール、3-メチルブタナール及び2-メチルブタナールが低減されてなる卵殻粉末は、水を添加しかき混ぜても悪臭を実質的に発生せず、高濃度に卵殻粉末を添加しても、悪臭を感じることのない食品が得られる。

【0013】本発明の卵殻粉末とは卵殻を粉末状に粉砕したものであり、具体的には、平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 以

下程度の粉末である。ザラツキ等舌触りを考慮すれば平均粒子径 $20\mu\text{m}$ 以下程度がよく、より滑らかさが要求される場合は平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下程度の粉末が望ましい。なお、後の試験例でも述べるが、従来技術で得られた卵殻粉末のように、乾燥した粉末状であればさほど悪臭は感じられないものであるが、水を添加しにかき混ぜた時に悪臭を発生するものは、本発明に属さない。

【0014】本発明の代表的製造方法を説明する。まず、常法に従い、卵白と卵黄を除去した卵殻を水でよく洗浄し、卵白や卵殻膜を除去後、通気熱風乾燥機等を用いて乾燥し、必要に応じ粗粉碎機で粉碎し、さらに微粉碎機で粉碎し、卵殻粉末として利用する粒子径まで粉碎した卵殻粉末を製する。卵殻粉末の平均粒子径は約 $50\mu\text{m}$ 以下にするとよい。次いで、洗浄の工程は特に限定されるものではなく、卵殻粉末の悪臭成分を低減させる操作を意味するものであり、具体的には水や塩溶液、アルコール、その他の有機溶剤等の溶媒に、卵殻粉末として利用する粒子径の大きさまで粉碎した卵殻粉末をさらに、悪臭成分を溶媒に析出させ、悪臭成分を低減させた卵殻粉末を回収する。溶媒の種類を代えたり数回この操作を繰り返す、必要に応じ、中和させる工程を行えばよい。このまま食品等に用いてもよいが、保存性をよくするために乾燥して卵殻粉末にしてもよい。乾燥方法も特に限定はなく、具体的には、熱風乾燥等により水分約4%未満の卵殻粉末にするとよい。

【0015】このようにして得られた卵殻粉末は、ほぼ同量の水を添加してかき混ぜても、悪臭成分が実質的に除かれているので、悪臭を発生することがなく、食品に多量に添加しても、食した時に不快感を与えることがない。悪臭成分の全ての原因物質を特定できたわけではないが、少なくとも2-メチルプロパナール、3-メチルブタナール及び2-メチルブタナールを低減させれば悪臭を発生しない卵殻粉末を得ることができる。

【0016】

【実施例】

実施例1

卵白と卵黄を除去した鶏卵の卵殻を水でよく洗浄し、卵白や卵殻膜を除去後、通気熱風乾燥機（不二パウダル（株）製、400A）を用いて 90°C で乾燥し、粗粉碎機（（株）パウレックス製、パラブックスFD-5A、スクリーン $4\text{m}/\text{m}\phi$ ）で粉碎し、さらに微粉碎機（（株）パウレックス製、コロブックス160Z、回転数18000rpm）で粉碎し、洗浄前の卵殻粉末（従来品） 200kg （平均粒子径 $18\mu\text{m}$ ）を製した。得られた洗浄前の卵殻粉末 1kg に、 10kg の清水を加え10分間攪拌し、その後水を切り、この操作を延べ3回繰り返した後、熱風乾燥機（ 70°C ）により水分約1%に乾燥して、本発明である悪臭を実質的に発生しない卵殻粉末を得た。

【0017】実施例2

実施例1と同じ方法で得た洗浄前の卵殻粉末 1kg に、1度目は清水 10kg を加え10分間攪拌し、水分を除去後、10%エタノール 10kg を加えて10分間攪拌した。この操作を3回繰り返した後、エタノールを切り、熱風乾燥機により 70°C で乾燥し、本発明の悪臭を実質的に発生しない卵殻粉末を製した。これを用いて、常法に従いカルシウム強化用のタブレット（卵殻粉末20%含有）を製した。口に含んでも悪臭を感じないものであった。

【0018】試験例1

実施例1と同じ方法で得た洗浄前の卵殻粉末（従来品）と洗浄した卵殻粉末（本発明品）のそのままの臭気及び同量の水を添加してかき混ぜてペースト状にした時に発生する臭気について、よく訓練された10人のパネラーの嗅覚により、それぞれブラインドテストを行ない、評価した。その結果を表1に示す。表1によると、乾燥粉末状では、従来品も本発明品も悪臭は感じられないが、同量の水を添加しにかき混ぜてペースト状にすると、従来品は非常に刺激のある悪臭が感じられるが、本発明品は特に臭気が感じられないことがわかる。

【0019】

【表1】

	卵殻粉末 (従来品)	洗浄卵殻粉末 (本発明品)
乾燥粉末状	○	◎
水添加 ペースト状	××	◎

〔官能テストの評価基準〕

- ◎ : 特に臭気は感じられない
 ○ : 不快な臭気は感じられない
 △ : 少し不快な臭気を感じられる
 × : 悪臭がある
 ×× : 非常に刺激臭を感じられる

【0020】試験例2

実施例1と同じ方法で得た洗浄前(未洗浄)の卵殻粉末(従来品)及び洗浄した卵殻粉末(本発明品)に水を添加してかき混ぜた時に発生する臭気成分を分析した。まず、Tenax捕集セット(ジールサイエンス(株)社製)を用いて、窒素ガスにより臭気成分を30分間捕集した。サンプルとしては、卵殻粉末10gに清水10gを添加し攪拌したものとした。そしてドライバージ(10分間)により水分を除去した。

【0021】捕集した臭気成分をTCT法(ジールサイエンス(株)社製)により、J&W社製DB-5カラムに導入した。GC(ヒューレットパッカード社製)を行ない、水素炎イオン化検出法(FID)及びマススペクトルにて検出した。その他の分析条件を下記に示す。結果を表2、図1及び図2に示す。なお、参考までに、従来品を乾燥卵殻粉末状そのまま、臭気成分を分析したものを図3に示す。(サンプル:乾燥卵殻粉末10g、ドライバージ5分間)

【0022】〔その他の分析条件〕

- ・カラムの初期温度は40℃で6分間保持した後、5℃/minで110℃まで昇温し10分間保持
- ・キャリアガス:ヘリウム
- ・カラムヘッド圧:1.1kgf/cm²
- ・FIDの検出温度は220℃
- ・J&W社製DB-5カラムは、長さ30m×内径0.25mmの内壁にメチル基の5%をフェニル基で置換した

ジメチルポリシロキサンからなる液相を膜厚0.25μmでコーティングしたフューズドシリカのキャピラリーカラム

【0023】本発明品に同量の水に添加すると、RT=約9分以降のエチルベンゼン、キシレン、ノナナール等が相対的に多く検出されているが、試験例1の嗅覚による官能テストでは、不快な悪臭は感じられないことから、これらの成分は悪臭の主な原因ではないと考えられる。また、従来品に水を添加しかき混ぜたものは、ガスクロマトの結果よりRT=約8分で溶出されるトルエンより先に溶出される5つの成分が相対的に非常に多く検出されるのに対し、本発明品からは若干しか検出されず、また、試験例1の嗅覚による官能テストにおいて、鼻を刺す刺激臭が感じられることより、トルエンより先に溶出される5つの成分が悪臭の原因と推定される。また、化学大辞典の記述からも2-メチルプロパナール、3-メチルブタナール及び2-メチルブタナールは「刺激臭有り」とされていることから、少なくともこの3成分は悪臭の主な原因であると推定できる。なお、図3より従来品の乾燥卵殻粉末からは、RT=3.165分(Unknown)、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等が検出されているが、表1の官能テストでは悪臭は感じられないことから、これらは悪臭の主な原因ではないと考えられる。

【0024】

【表2】

RT (min)	物質名	MW	水添加卵殻粉末 (従来品)	水添加洗浄卵殻粉末 (本発明品)	化学大辞典の臭気に関する記述
2.37	n-Butane	58	83000	58000	
2.80	2-Methylpropanal	72	920000	17000	刺激臭有り
3.23	Unknown	-	2000000	180000	
4.26	3-Methylbutanal	86	2600000	150000	刺激臭有り
4.33	Unknown	-	760000	66000	
4.47	2-Methylbutanal	86	2100000	49000	刺激臭有り
8.14	Toluene	92	2700000	830000	ベンゼン臭
9.62	Hexanal	100	340000	540000	特臭
12.32	Ethylbenzene	106	260000	1500000	芳香族臭
12.69	Xylene	108	390000	1000000	芳香族炭化水素特有のにおい
13.67	2-Heptanone	114	120000	390000	特臭
14.12	Heptanal	114	130000	260000	強い特有な脂肪臭
16.51	Benzaldehyde	106	380000	60000	クヘントウ様の特有な香気
21.94	Nonanal	142	390000	1300000	ハラ又はミツ様の強い香気

【0025】試験例3

3～5mm程度に粗砕きした粗砕卵殻と卵殻粉末を再粉砕した時に発生する悪臭について、簡易の測定装置を用いて測定し、また、パネラー10人の嗅覚によるブラインドテストを行なった。臭気成分を測定したサンプルとしては、割卵し、卵白、卵黄及び卵殻膜を除去し、3～5mm程度に粗砕し乾燥した『粗砕卵殻』と、この粗砕卵殻を不二パウダル(株)社製サンプルミルKIII-1を用いて粉砕し三田村理研工業(株)社製電磁式ふるい振盪器で篩分けした『平均粒子径約250 μ m』、『平均粒子径約105 μ m』及び『平均粒子径約15 μ m』を

準備した。サンプルの洗浄方法としては、各サンプルの10倍量(重量)の清水で20分間攪拌し、上清を捨て、この操作を延べ3回繰り返した後、70℃で乾燥した。洗浄した『平均粒子径約250 μ m』、『平均粒子径約105 μ m』のサンプルは、さらに再粉砕し、『平均粒子径約15 μ m』とした

【0026】臭気成分の簡易測定装置は、新コスモス電気(株)社製のポータブル型ニオイセンサーXP-329Sを用いた。測定方法としては、50ml容の共栓付三角フラスコに、卵殻：清水＝2：1となるように添加し、1分間懸濁後、ニオイセンサーの臭気吸引部分をフラス

コ内に差し込み、臭気を吸引させた。測定は、測定中の臭気の最高値と3分間吸引させた後の値を測定した。

【0027】その結果を表3に示す。洗浄前の粗砕卵殻は特に臭気を発生することがないが、細かく粉碎される程悪臭が検出され、『平均粒子径約15 μ m』まで細かくすると、特に刺激臭が発生するが、洗浄することにより、『平均粒子径約15 μ m』でも悪臭が除かれていることがわかる。なお、洗浄した『平均粒子径約15 μ m』の臭気は、簡易測定装置による測定では、422と高い数値を示しているが、官能テストでは不快な臭気は感じられないことがわかる。また、『平均粒子径約25

0 μ m』及び『平均粒子径約105 μ m』を一度洗浄しても、再粉碎して『平均粒子径約15 μ m』の微粒子にすると刺激臭が発生することより、卵殻粉末の悪臭成分は卵殻内部に閉じ込められていると考えられる。よって卵殻粉末として利用する粒子径まで粉碎した卵殻粉末を洗浄すれば、悪臭を実質的に除くことができると推察される。なお、水を添加する前の乾燥卵殻粉末の状態では、おしなべて特に不快な臭気は感じられないものであった。

【0028】

【表3】

	洗 浄 前		洗 浄 後		再 粉 碎 15 μ m	
	最高値 (3分後)	官 能 テスト	最高値 (3分後)	官 能 テスト	最高値 (3分後)	官 能 テスト
粗砕卵殻 (3-5mm角)	218 (92)	◎	/		/	
平均粒子径 250 μ m	438 (111)	○				
平均粒子径 115 μ m	441 (122)	△	242 (40)	◎	757 (506)	××
平均粒子径 15 μ m	769 (451)	××	422 (136)	○	/	

【官能テストの評価基準】

- ◎ : 特に臭気は感じられない
- : 不快な臭気は感じられない
- △ : 少し不快な臭気を感じられる
- × : 悪臭がある
- ×× : 非常に刺激臭を感じられる

【0029】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明は、ほぼ同量の水を添加してかき混ぜても卵殻粉末特有の悪臭（鼻を刺す刺激臭）を発生しない卵殻粉末を提供するものである。これにより、卵殻粉末を高濃度に含有させても卵殻粉末特有の悪臭を感じさせることのない食品、例えばタブレット等を提供できる。また、卵殻粉末として利用する粒子径まで粉碎した卵殻粉末を製してから、これを洗浄することで、初めて卵殻粉末特有の悪臭を実質的に除くことができたものであり、これにより飲料等に用いても風味を損なうことのない卵殻粉末が得られるものである。

【0030】

【図面の簡単な説明】

【図1】試験例2における未洗浄の卵殻粉末（従来品）に同量の水を添加してかき混ぜたときに発生する臭気成

分のGC/FIDのチャート。

【図2】試験例2における洗浄卵殻粉末（本発明品）に同量の水を添加してかき混ぜたときに発生する臭気成分のGC/FIDのチャート。

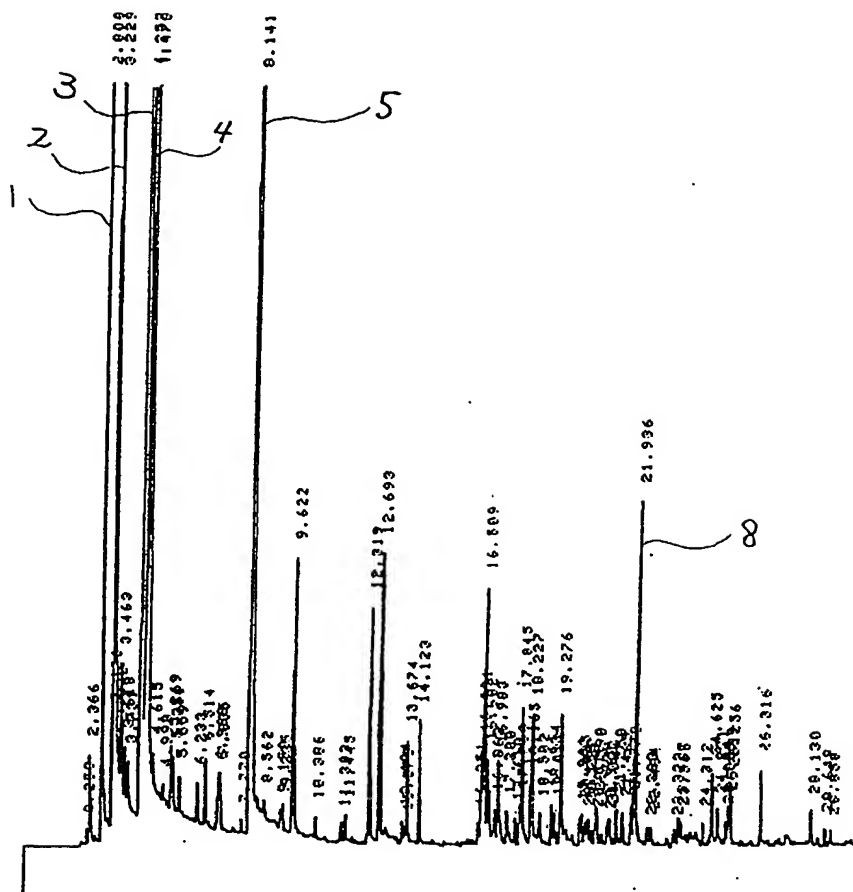
【図3】試験例2における乾燥卵殻粉末（従来品）についての臭気成分のGC/FIDのチャート。

【0031】

【符合の説明】

1. 2-Methylpropanal
2. Unknown
3. 3-Methylbutanal
4. 2-Methylbutanal
5. Toluene
6. Ethylbenzene
7. Xylene
8. Nonanal

【図1】



Mass spectrum of the sample showing relative intensity versus m/z. The base peak is at m/z 21.943. Other significant peaks are labeled with their m/z values.

m/z	Relative Intensity (approx)
2.245	Low
2.393	Low
3.418	Low
3.582	Low
3.621	Low
5.181	Low
6.833	Low
9.040	Low
9.540	Low
12.308	Low
12.651	Low
13.625	Low
14.862	Low
15.050	Low
15.056	Low
15.233	Low
15.251	Low
17.216	Low
17.545	Low
17.663	Low
18.433	Low
18.561	Low
18.179	Low
19.220	Low
20.118	Low
20.823	Low
21.184	Low
21.943	100 (Base Peak)
22.331	Low
23.265	Low
24.020	Low
24.245	Low
24.530	Low
25.205	Low
26.240	Low
26.315	Low

【図3】

